

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-160342

(43)Date of publication of application : 22.09.1983

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
// (C08L 63/00
C08L 25/18)

(21)Application number : 57-040859

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 17.03.1982

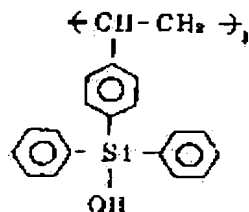
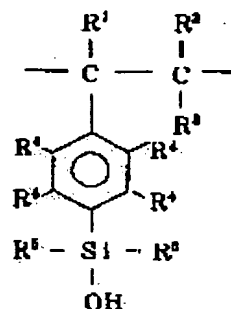
(72)Inventor : HAYASE SHUJI
OONISHI YASUNOBU
SUZUKI SHIYUICHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. which can be rapidly cured to give a cured article having excellent electrical characteristics at a high temp., by incorporating an Al complex and a polymer composed of a silanal compd. as curing catalysts in an epoxy resin.

CONSTITUTION: An epoxy resin compsn. is obtd. by incorporating an Al complex such as tris(ethylaceto-acetato)aluminum and a polymer having a repeating unit of formula I [wherein R¹WR⁶ are each H, halogen, OH, a 1W10 C (substd.) alkyl, (substd.)phenyl] such as a polymer having a repeating unit of formula II and an MW of 3,000 as curing catalysts in an epoxy resin such as a bisphenol A type epoxy resin. This compsn. can be rapidly cured to give a cured article having excellent electrical characteristics at a high temp.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

- T AVAILABLE COPY

THE FINE BANK (SPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—160342

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 63/00
// (C 08 L 63/00
25/18)

識別記号

庁内整理番号
6958—4 J
—
7016—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 9 月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 昭57—40859

⑯ 出 願 昭57(1982) 3 月17日

⑰ 発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町 1 番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑱ 発 明 者 大西廉伸

川崎市幸区小向東芝町 1 番地東

京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑲ 発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町 1 番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑳ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

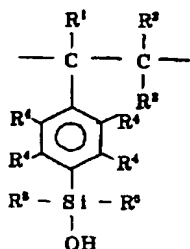
1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

アルミニウム錯体；

少なくとも、次式：



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～10の非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換フェニル基等を表わし；R⁴はそれぞれ、同一でも異なつていてもよい。)で示される構成単位を繰返し単位として含む重合体；及び

エポキシ樹脂；

からなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、新規なエポキシ樹脂組成物に関し、更に詳しくは、速やかに硬化し、しかも得られた硬化物が高温にて優れた電気的特性を有するエポキシ樹脂組成物に関するものである。

(発明の技術的背景とその問題点)

従来、エポキシ樹脂の硬化に使用される触媒としては、(1)アミン類、イミダゾール類、(2)ホウ素錯体又はオニウムイオン錯塩(例えば、BF₃・モノエチルアミン、BF₃・OEt₂、BF₃・OEt₂、PF₆・SPh₃)等のルイス酸、(3)金属アルコラート(例えば、Al(OR)₃、Fe(OR)₃等；Rはアルキル基)などが知られている。

しかし、これらの触媒を含有する組成物にはそれぞれ次のような欠点があり、実用化に際しては問題がある。すなわち(1)のアミン類、イミダゾール類に関しては、硬化物の高温での電気的特性が

悪く、かつ高温での変色が大きい。またアミン類は人体に有害で、取扱いがむずかしい。

(2)のルイス酸に関しては、硬化物の高温での電気的特性が悪く、さらに腐食、電蝕などに問題がある。さらに、(3)の金属アルコラートにおいては樹脂組成物の触媒活性安定性が劣るという欠点がある。

また、シラノール含有シリコン化合物又はアルミニウム錯体を用いたエポキシ樹脂としては、例えば、米国特許第3624032号明細書にみられるエポキシ化合物、酸無水物及びアルミニウム錯体からなるエポキシ樹脂組成物；米国特許第3812214号明細書にみられるエポキシ化合物、フェノール及び金属アセチルアセトン（金属として、例えばアルミニウム）からなるエポキシ樹脂組成物；米国特許第3971747号明細書にみられるエポキシ化合物、シラノール含有シリコン化合物（この化合物は、硬化反応によりエポキシ化合物と結合して重合体中に組み込まれるものである）に対して、本発明のシリコン化合物は、触

(3)

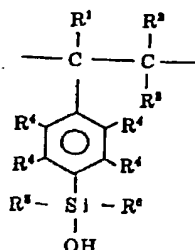
キシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

〔発明の概要〕

本発明のエポキシ樹脂組成物は、

アルミニウム錯体；

少なくとも、次式(1)：



(1)

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～10の非置換もしくは置換アルキル基、非置換もしくは置換フェニル基等を表わし； R^4 はそれぞれ、同一でも異なつていてもよい。）で示される構成単位を繰返し単位として含む重合体；及びエポキシ樹脂；

(5)

媒であり、また、上記の明細書には具体例として開示されていないものである。）及びアルミニウム錯体とからなるエポキシ樹脂組成物；特開昭第53-147792号明細書にみられるエポキシ化合物、チタンもしくはホウ素化合物及びシラノール化合物からなるエポキシ樹脂組成物などが提案されているが、いずれも硬化速度が遅く、しかも得られた硬化物は、電気的特性及び機械的特性などに劣るものであつた。

そこで、本発明者らは、すでに、これらの欠点を解消するために、アルミニウム錯体とシラノール化合物又はアルミニウム錯体と加水分解性ケイ素化合物からなる触媒系を用いたエポキシ樹脂組成物を提案していた（特開昭56-4625号明細書）。しかし、一層、硬化速度が速く、しかも優れた諸特性を有する硬化物を供し得るエポキシ樹脂組成物が強く望まれていた。

〔発明の目的〕

本発明は、速やかに硬化し、さらに、得られた硬化物が高温にて優れた電気的特性を有するエポ

(4)

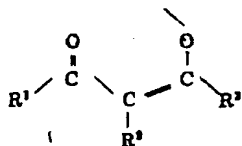
からなることを特徴とするものである。

本発明において用いられるアルミニウム錯体は、通常のエポキシ樹脂組成物に用いられるものであれば、いかなるものでもよく、例えば、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリールオキシ基、 β -ジケトナト基、 β -ケトエステラト基、 α -カルボニルフェノラト基などから選ばれる1種もしくは2種以上の基を有するアルミニウム錯体である。

上記基中、炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペントキシ等が挙げられ；炭素数1～20のアシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ、プロピオニルオキシ、イソプロピオニルオキシ、ブチルオキシ、イソブチルオキシ等が挙げられ；アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ、トリルオキシ、*p*-メトキシフェノキシ、*p*-クロロフェノキシ、3,4-ジメトキシフェノキシ、*p*-ニトロフェノキシ等が挙げられる。

(6)

また、 β -ジケトナト基及び β -ジケトエステ
ラト基は、次式：



(式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、
炭素数1～10のアルコキシ基を表わし； R^2 は、
水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表わ
し； R^3 は、炭素数1～10のアルキル基、置換
もしくは非置換フェニル基を表わす。)
で示される基である。

β -ジケトナト基としては、例えば、アセチル
アセトナト、トリフルオロアセチルアセトナト、
ヘキサフルオロアセチルアセトナト、1-フェニ
ル-1, 3-ブタンジオナト、3-メチル-2, 4-
ペンタンジオナト、2, 2, 6, 6-テトラメチル-
3, 5-ヘプタンジオナトが挙げられ； β -ジケ
トエステラト基としては、例えば、アセト酢酸メ
チル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、

(7)

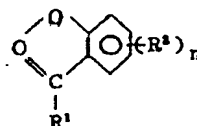
ノ基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1
～10のアシルオキシ基、アルコキシアルキル基
などを表わし； n は、0～4の整数を表わし； n
が2以上の整数であるとき、複数個の R^2 は、それ
ぞれ、同一でも異なつていてもよい。)
で示される基であり、具体例としては、サリチル
アルデヒダト、 o -アセチルフェノラート、 o -
プロピオニルフェノラート、 o -ブチリルフェノ
ラート、 o -イソブチリルフェノラート、 o -メ
トキシカルボニルフェノラート、 o -エトキシカ
ルボニルフェノラート、 o -プロピオキシカルボ
ニルフェノラート、2-アセチル-4, 5-ジメ
トキシフェノラート、3-メトキシサリチルアル
デヒダトが挙げられる。

以上のような基を有するアルミニウム錯体の具
体例としては、

(9)

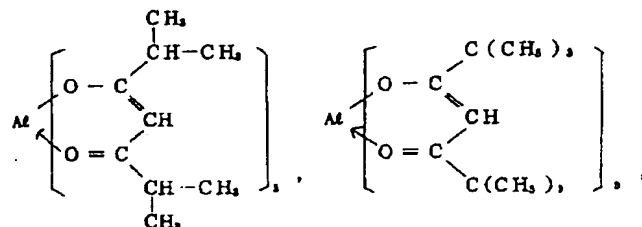
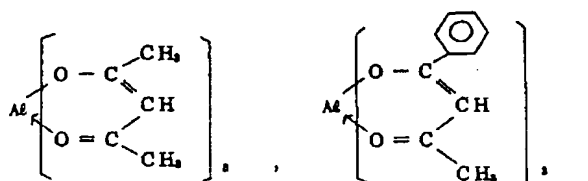
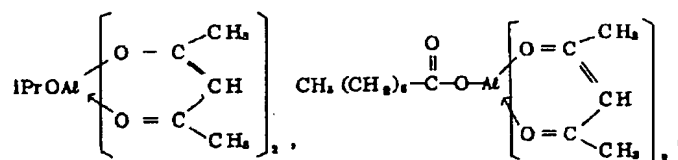
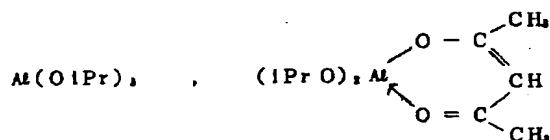
アセト酢酸ブチル、アセト酢酸ヘキシル、アセト
酢酸ヘプチル、アセト酢酸オクチル、3-メチル
アセト酢酸エチル等のアセト酢酸エステルの p -
ケトエステラト配位子、ベンゾイル酢酸エチル、
ベンゾイル酢酸ブチル、ベンゾイル酢酸ペンチル、
ベンゾイル酢酸オクチル、 p -メトキシベンゾイ
ル酢酸エチル等のベンゾイル酢酸エステルの β -
ケトエステラト配位子が挙げられる。

また、 o -カルボニルフェノラト基は、次式：

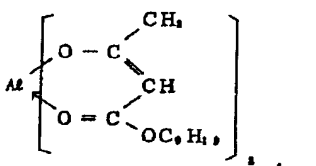
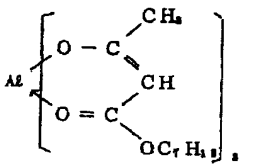
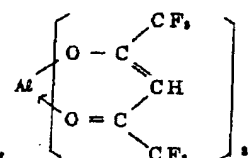
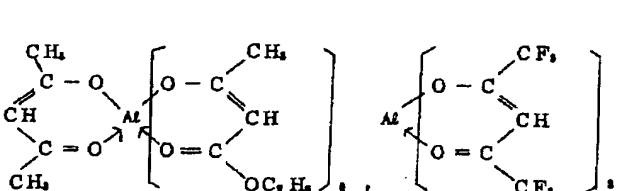
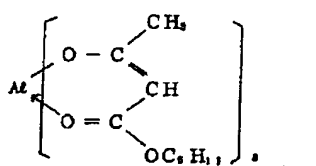
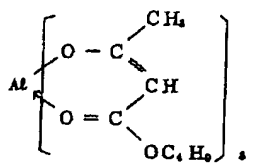
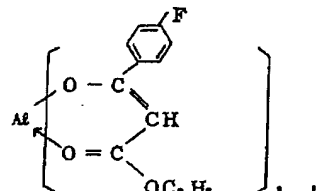
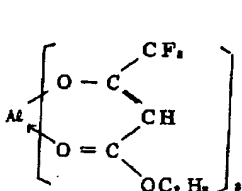
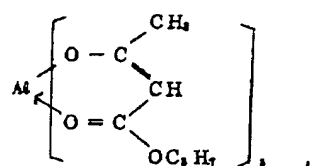
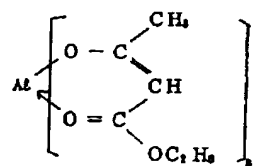
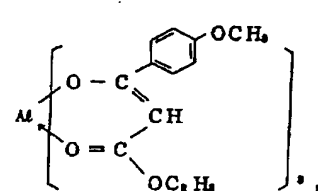
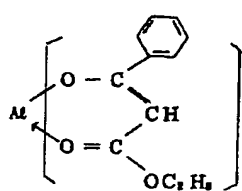
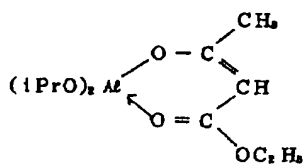
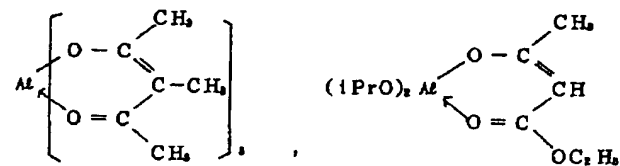


(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、
炭素数1～5の置換もしくは非置換のアルキル
基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアル
コキシ基、置換もしくは非置換のフェノキシ
基、アルコキシアルキル基などを表わし； R^3 は、
水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の置換
もしくは非置換のアルキル基、ニトロ基、シア

(8)



99

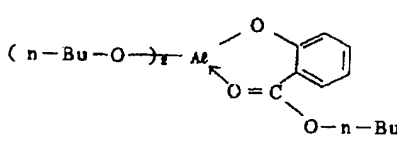
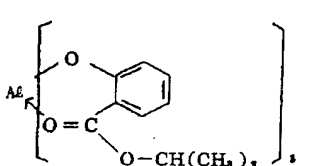
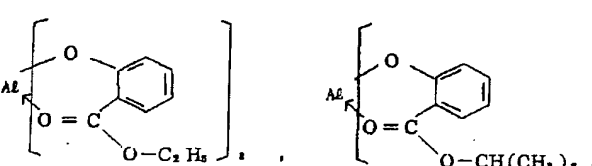
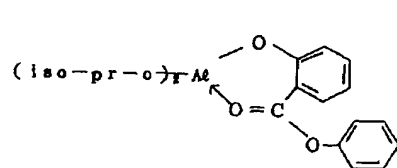
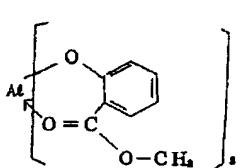
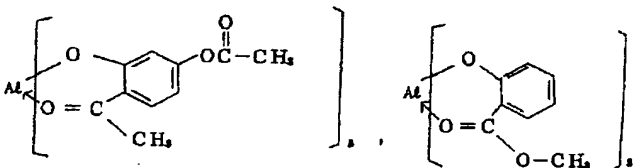
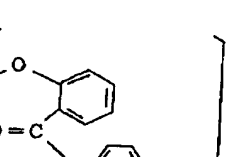
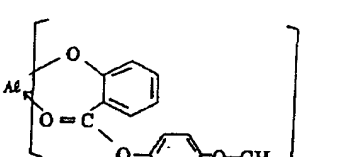
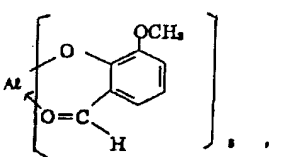
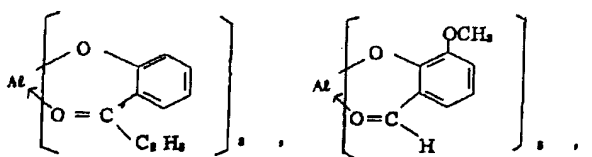
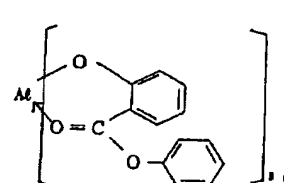
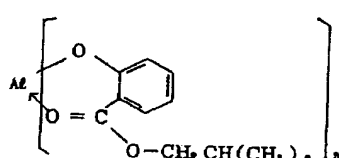
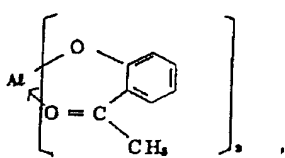
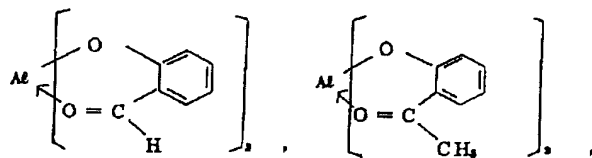


が挙げられ、

また、 α -カルボニルフエノラト基を有するアルミニウム錯体のうちで、本発明によつてより好ましいものとしては、

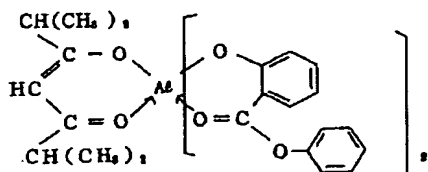
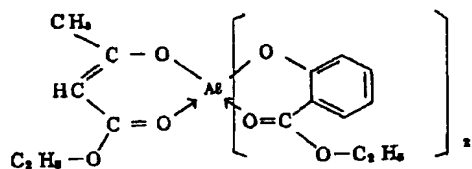
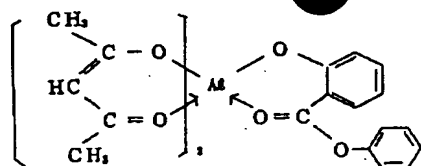
01

02



03

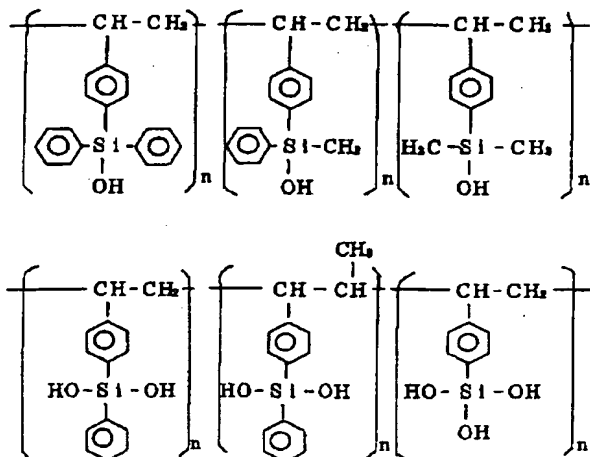
04



(4)

は、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、2-トリフルオロメチルエチル、2-メトキシエチル、2-シアノプロピルが挙げられ；置換フェニル基としては、例えば、p-トリフルオロフェニル、p-クロロフェニル、p-トリル、キシリル、メシチル、p-メトキシフェニルが挙げられる。

具体的を好ましい化合物としては、



(5)

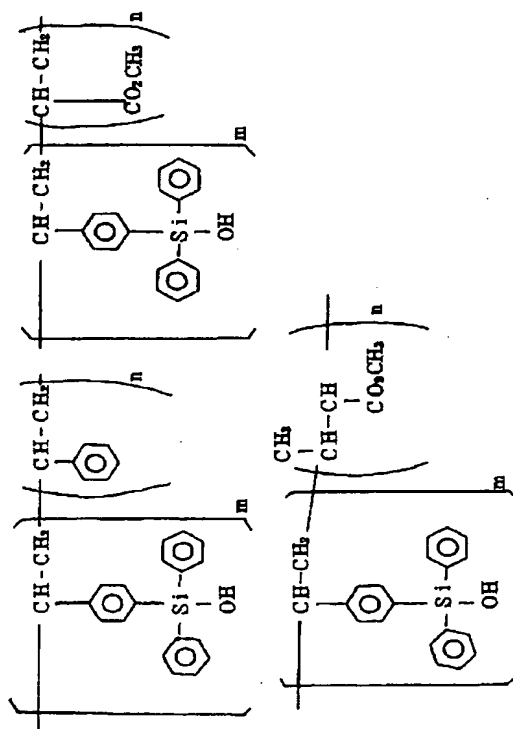
等が挙げられる。

アルミニウム錯体は、これから選ばれる1種もしくは2種以上のものが用いられてもよい。

本発明において用いられる、少なくとも前記式(1)で示されるシラノール化合物を構成単位として含む重合体（以下、シリコン化合物と称す。）は、式(1)で示されるシラノール化合物のみを構成単位とする均質重合体、又は、スチレン、メタクリル酸エステルもしくは、アクリル酸エステル等から選ばれる1種又は2種以上の単量体と式(1)で示されるシラノール化合物とからなる共重合体である。かかる共重合体において、共重合しうる単量体の共重合割合は50モル%以下が好ましい。

式(1)中、R¹~R⁴の炭素数1~10の非置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ターシャリペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルが挙げられ；炭素数1~10の置換アルキル基として

(6)



(7)

等が挙げられる。

上記式において m および n の値はそれぞれ 2 ~ 300 の整数を表わす。

これらの化合物の分子量は、通常 5 万以下、好ましくはオリゴマー程度である。また、これらの化合物は、1 種もしくは 2 種以上用いられてもよい。

本発明において用いられるエポキシ樹脂は、通常のエポキシ樹脂組成物に用いられるものであれば、いかなるものであつてもよい。具体例としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ樹脂のような含複素環エポキシ樹脂、水素ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン

(4)

性は低下し、逆に下まわると硬化時間が長くなる。

所定比に配合された本発明のエポキシ樹脂組成物は、50 ~ 200℃、好ましくは 100 ~ 180℃ の温度域にて 1 ~ 20 h、好ましくは 5 ~ 10 h 硬化反応させて実用に供される。尚、アルミニウム錯体及びシリコン化合物は、硬化反応において、硬化触媒として作用するものである。

得られた硬化物は、高温下において良好な電気的特性を示し、また良好な耐熱性を有するものである。

(発明の実施例)

実施例 1 ~ 5

エポキシ樹脂としては、エピコート 828 (商品名、シエル化学社製；ビスフェノール A 型、エポキシ当量 190 ~ 210、分子量 380)、同 1001 (商品名、同前；エポキシ当量 450 ~ 525、分子量 900)、同 152 (商品名、同前；フェノールノボラック型、エポキシ当量 172 ~ 179)、ERL 4221 (商品名、UCC 社製；下記 (1) 式の化合物、エポキシ当量 145、分子量

(4)

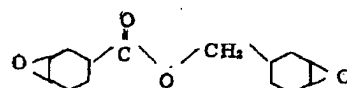
290) とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、o-アリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、ジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの多官能性エポキシ化合物があげられる。

以上のようなエポキシ樹脂組成物の添加配合量は、エポキシ樹脂に対して、アルミニウム錯体が 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 1 ~ 5 重量%、シリコン化合物が 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量% の範囲内である。また、アルミニウム錯体 1 モル当り、シラノール性水酸基が 1 当量以上、好ましくは 1 ~ 10 当量の範囲内となるようにシリコン化合物を配合する。シリコン化合物の配合割合が上記範囲を上まわると硬化速度は早まるものの電気的特性は低下してしまい、また上記範囲を下まわると十分な触媒機能を果たさない。またアルミニウム錯体の配合割合も同様に上記範囲を上まわると得られた硬化物の電気的性

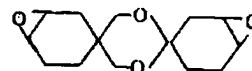
(4)

290)、テツソノックス 234 (商品名、テツソ製；下記 (2) 式の化合物、エポキシ当量 133 ~ 154、分子量 280) を用い；

(1)

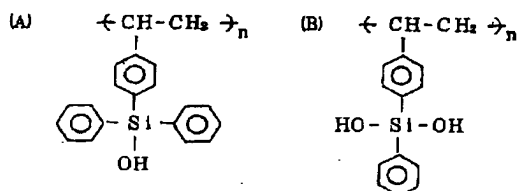


(2)



アルミニウム錯体としては、(a) トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、(b) トリスアセチルアセトナトアルミニウム、(c) トリスサリチルアルデヒダトアルミニウムを用い；

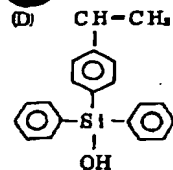
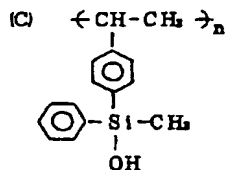
シリコン化合物としては、次式：



(分子量約 3000)

(分子量約 5000)

(4)



(分子量約5000)

で示される化合物を用いて、表に示した組成に従い、実施例1～5として、エポキシ樹脂組成物を調製した。

比較例1、2、3

比較例として、 BF_3 モノエチルアミン、シリコン化合物(A)および(D)の混合物、シリコン化合物(D)のそれぞれを表に示す割合でエポキシ樹脂に配合してエポキシ樹脂組成物を調整した。

これらの調製物(実施例1～5及び比較例1、2、3)について、それぞれ、150℃におけるゲル化時間及び150℃×15時間で硬化させた硬化樹脂板の誘電正接値($\tan \delta$ 値)を測定し、その結果を表に同時に示した。

(24)

表

組成物 (単位: 部)	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
エポキシ樹脂								
エポコート828	70	60	50		10	70	70	
1001	30				30	30	30	
152		50		30	30			
ERL 4221			50	20	30			
テフゾノックス234				50				
アルミニウム錯体								
a	3			3				
b		3						
c			3		3			
BF_3 錯体						3		
シリコン化合物								
A	3			3			3	
B		3			3			
C			3					
D							3	3
ゲル化時間(sec, 150℃)	17	12	6	5	7	80	25	30
$\tan \delta$ (% , 180℃)	3.2	3.6	3.0	3.0	3.9	測定不能	4.1	5.0

(24)

表から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、150℃において極めて速やかに硬化し、しかも、その硬化物は、180℃の高温下でも、極めて優れた電気絶縁特性を有する。

〔発明の効果〕

本発明のエポキシ樹脂組成物によれば、極めて短時間のうちに硬化し、取扱いも容易である。しかも、得られた硬化物は、イオン性不純物をほとんど含まないため、腐食、電蝕などの悪化を招くおそれがなく、また、高温下における電気的特性及び耐熱性などの物理的特性が極めて優れている。更に、エポキシ樹脂の種類及び組成比を選択することにより、所謂無溶剤型として注型、含浸、成型用などに適するばかりでなく、ジオキサン、メチルエチルケトン、トルエン等の低沸点溶媒にも容易に溶解する。従つて、ガラスクロス、集成マイカ紙、耐熱性樹脂フィルム、耐熱性合成紙等への含浸塗着も容易となるため、積層板形成用にも使用できるものである。加うるに、シリカ粉等の無機質充填剤等を適宜配合することにより成型用

(24)

コンパウンド、注型レジンとして、或いは有機耐熱顔料等の着色剤等を適宜配合して無溶剤型、溶剤型等の電気絶縁塗料として幅広く使用することができるものである。

(24)

1105 1105 1105 1105